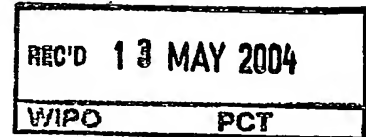




EP04150353 25.MRT 2004

**SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
CONFÉDÉRATION SUISSE  
CONFEDERAZIONE SVIZZERA**



**Bescheinigung**

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

**Attestation**

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

**Attestazione**

I documenti allegati sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

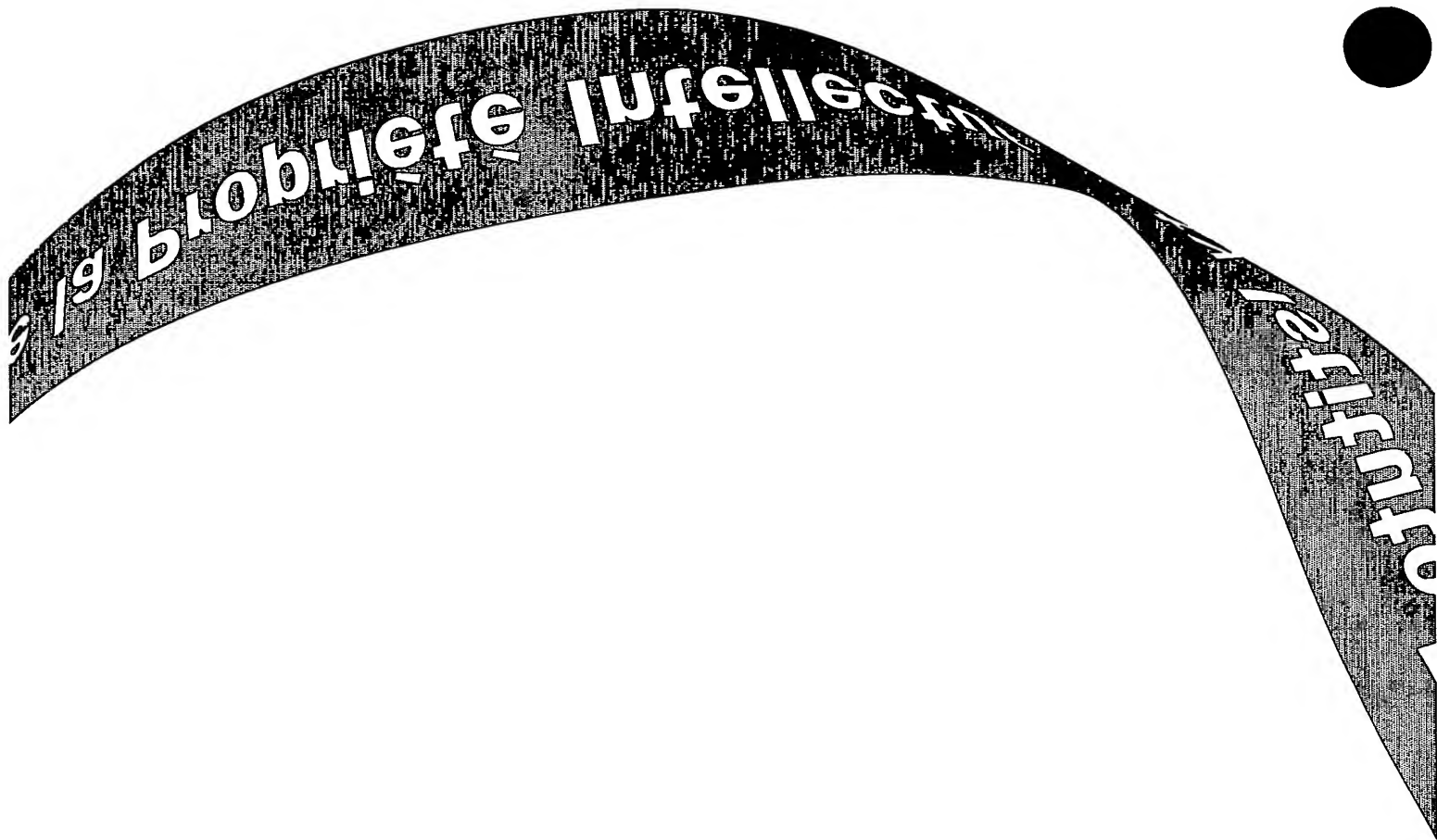
Bern, 22. DEZ. 2003

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum  
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle  
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren  
Administration des brevets  
Amministrazione dei brevetti

*H. Jenni*  
Heinz Jenni



Patentgesuch Nr. 2003 0565/03

HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:

Faserreaktive Azofarbstoffe, deren Herstellung und deren Verwendung.

Patentbewerber:

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.  
Klybeckstrasse 141  
4057 Basel

Anmeldedatum: 01.04.2003

Voraussichtliche Klassen: C09B, C09D, D06P



Faserreaktive Azofarbstoffe, deren Herstellung und deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Reaktivfarbstoffe, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zum Färben oder Bedrucken von textilen Fasermaterialien.

Die Praxis des Färbens mit Reaktivfarbstoffen hat in neuerer Zeit zu erhöhten Anforderungen an die Qualität der Färbungen und die Wirtschaftlichkeit des Färbeprozesses geführt. Infolge dessen besteht weiterhin ein Bedarf nach neuen Reaktivfarbstoffen, welche verbesserte Eigenschaften, insbesondere in bezug auf die Applikation, aufweisen.

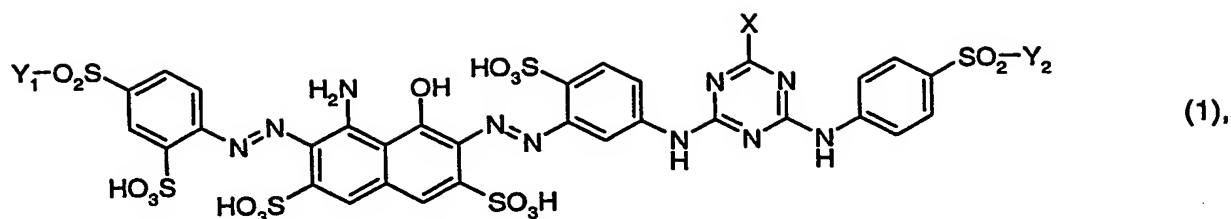
Für das Färben werden heute Reaktivfarbstoffe gefordert, die eine ausreichende Substantivität haben und die zugleich eine gute Auswaschbarkeit der nicht fixierten Anteile aufweisen. Sie sollen ferner eine gute färberische Ausbeute aufweisen und hohe Reaktivität besitzen, wobei insbesondere Färbungen mit hohen Fixiergraden und guten Echtheiten geliefert werden sollen. Von den bekannten Farbstoffen werden diese Anforderungen nicht in allen Eigenschaften erfüllt.

Die aus der US-A-4,622,390 bekannten Farbstoffe weisen hinsichtlich der geforderten Eigenschaften noch gewisse Nachteile auf.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, neue, verbesserte Reaktivfarbstoffe für das Färben und Bedrucken von Fasermaterialien zu finden, welche die oben charakterisierten Qualitäten in hohem Masse besitzen. Die neuen Farbstoffe sollten sich vor allem durch hohe Fixierausbeuten und hohe Faser-Farbstoff-Bindungsstabilitäten auszeichnen. Sie sollten ferner Färbungen mit guten Allgemeinechtheiten, beispielsweise Licht- und Nassechtheiten, ergeben.

Es hat sich gezeigt, dass mit den weiter unten definierten neuen Farbstoffen die gestellte Aufgabe weitgehend gelöst wird

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Reaktivfarbstoffe der Formel



worin

X Halogen ist, und

$Y_1$  und  $Y_2$  unabhängig voneinander Vinyl oder einen Rest  $-CH_2-CH_2-U$  bedeuten und U eine alkalisch abspaltbare Gruppe ist.

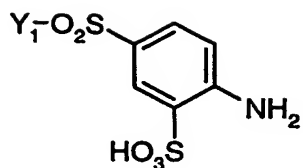
Die Farbstoffe der Formel (1) enthalten Sulfogruppen, welche jeweils entweder in Form ihrer freien Säure oder vorzugsweise als deren Salze vorliegen. Als Salze kommen beispielsweise die Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze, Salze eines organischen Amins oder Mischungen davon in Betracht. Als Beispiele seien Natrium-, Lithium-, Kalium- oder Ammoniumsalze, das Salz des Mono-, Di- oder Triethanolamins oder Na/Li- oder Na/Li/ $NH_4$ -Mischsalze genannt.

Bevorzugt ist X Chlor oder Fluor und insbesondere Chlor.

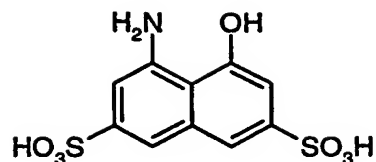
Als alkalisch abspaltbare Gruppe U kommt z.B.  $-Cl$ ,  $-Br$ ,  $-F$ ,  $-OSO_3H$ ,  $-SSO_3H$ ,  $-OCO-CH_3$ ,  $-OPO_3H_2$ ,  $-OCO-C_6H_5$ ,  $-OSO_2-C_1-C_4$ -Alkyl oder  $-OSO_2-N(C_1-C_4-Alkyl)_2$  in Betracht. Bevorzugt ist U eine Gruppe der Formel  $-Cl$ ,  $-OSO_3H$ ,  $-SSO_3H$ ,  $-OCO-CH_3$ ,  $-OCO-C_6H_5$  oder  $-OPO_3H_2$ , insbesondere  $-Cl$  oder  $-OSO_3H$  und besonders bevorzugt  $-OSO_3H$ .

Beispiele für geeignete Reste Y sind dementsprechend Vinyl,  $\beta$ -Brom- oder  $\beta$ -Chlorethyl,  $\beta$ -Acetoxyethyl,  $\beta$ -Benzoyloxyethyl,  $\beta$ -Phosphatoethyl,  $\beta$ -Sulfatoethyl und  $\beta$ -Thiosulfatoethyl. Y steht bevorzugt für Vinyl,  $\beta$ -Chlorethyl oder  $\beta$ -Sulfatoethyl und insbesondere für Vinyl oder  $\beta$ -Sulfatoethyl.

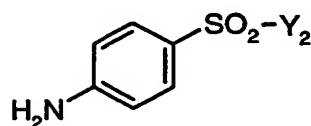
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (1), welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man je in etwa 1 Moläquivalent einer Verbindung der Formel



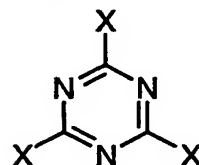
(2),



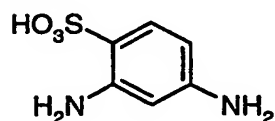
(3),



(4),



(5) und



(6)

in geeigneter Reihenfolge miteinander umgesetzt, wobei X, Y<sub>1</sub> und Y<sub>2</sub> jeweils die zuvor angegebene Bedeutung und Bevorzugung haben.

Als Cyanurhalogenid der Formel (5) eignet sich Cyanurchlorid oder Cyanurfluorid und vorzugsweise Cyanurchlorid.

Da die oben angegebenen Verfahrensschritte in unterschiedlicher Reihenfolge, gegebenenfalls auch gleichzeitig, ausgeführt werden können, sind verschiedene Verfahrensvarianten möglich. Im allgemeinen führt man die Umsetzung schrittweise durch, wobei sich die Reihenfolge der einfachen Reaktionen zwischen den einzelnen Reaktionskomponenten vorteilhafterweise nach den besonderen Bedingungen richtet. In einer bevorzugten Ausführungsform wird:

- (i) in etwa ein Molequivalent einer Verbindung der Formel (2) diazotiert und auf in etwa ein Molequivalent einer Verbindung der Formel (3) gekuppelt;
- (ii) in etwa ein Molequivalent einer Verbindung der Formel (4) mit in etwa einem Molequivalent einer Verbindung der Formel (5) kondensiert;
- (iii) in etwa ein Molequivalent einer Verbindung der Formel (6) mit in etwa einem Molequivalent der gemäss (ii) erhaltenen Verbindung zum sekundären Kondensationsprodukt umgesetzt; und
- (iv) in etwa ein Molequivalent des gemäss (iii) erhaltenen sekundären Kondensationsproduktes diazotiert und auf die gemäss (i) erhaltene Verbindung gekuppelt.

Diazotierung und Kupplung erfolgen in üblicher Weise, z.B. indem man die Verbindung der Formel (2) bzw. das gemäss (iii) erhaltene sekundäre Kondensationsprodukt in mineral-saurer Lösung, z.B. salzsaurer Lösung mit einem Nitrit, z.B. Natriumnitrit, bei niedriger Temperatur, z.B. bei 0 bis 5°C, diazotiert und anschliessend in neutralem bis leicht saurem Medium, z.B. bei pH 3 bis 7, bevorzugt 3 bis 4 oder 5,5 bis 6,5, und niedrigen Temperaturen, z.B. 0 bis 30°C, mit der entsprechenden Kupplungskomponente kuppelt.

Die Kondensationsreaktionen erfolgen im allgemeinen analog zu bekannten Verfahren, in der Regel in wässriger Lösung bei Temperaturen von z.B. 0 bis 50°C und einem pH-Wert von z.B. 3 bis 10.

Die Verbindungen der Formeln (2), (3), (4), (5) und (6) sind bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verbindungen hergestellt werden.

Die erfindungsgemässen Farbstoffe sind faserreaktiv. Unter faserreaktiven Verbindungen sind solche zu verstehen, die mit den Hydroxylgruppen der Cellulose, den Amino-, Carboxy-, Hydroxy- oder Thiolgruppen bei Wolle und Seide, oder mit den Amino- und gegebenenfalls mit den Carboxygruppen von synthetischen Polyamiden unter Bildung kovalenter chemischer Bindungen zu reagieren vermögen.

Die erfindungsgemässen Farbstoffe eignen sich zum Färben und Bedrucken der verschiedensten Materialien, wie hydroxylgruppenhaltigen oder stickstoffhaltigen Fasermaterialien. Als Beispiele seien Seide, Leder, Wolle, Polyamidfasern und Polyurethane, und insbesondere cellulosehaltige Fasermaterialien aller Art genannt. Solche cellulosehaltige Fasermaterialien sind beispielsweise die natürlichen Cellulosefasern, wie Baumwolle, Leinen und Hanf, sowie Zellstoff und regenerierte Cellulose. Die erfindungsgemässen Farbstoffe sind auch zum Färben oder Bedrucken von hydroxylgruppenhaltigen Fasern geeignet, die in Mischgeweben enthalten sind, z.B. von Gemischen aus Baumwolle mit Polyesterfasern oder Polyamidfasern. Besonders geeignet sind die erfindungsgemässen Farbstoffe zum Färben oder Bedrucken von cellulosehaltigen, insbesondere baumwollhaltigen, Fasermaterialien. Weiterhin können sie zum Färben oder Bedrucken von natürlichen oder synthetischen Polyamidfasermaterialien verwendet werden.



Die erfindungsgemässen Farbstoffe lassen sich auf verschiedene Weise auf das Fasermaterial applizieren und auf der Faser fixieren, insbesondere in Form von wässrigen Farbstofflösungen und -druckpasten. Sie eignen sich sowohl für das Ausziehverfahren als auch zum Färben nach dem Foulard-Färbeverfahren, wonach die Ware mit wässrigen, gegebenenfalls salzhaltigen Farbstofflösungen imprägniert wird, und die Farbstoffe nach einer Alkalibehandlung oder in Gegenwart von Alkali, gegebenenfalls unter Wärmeeinwirkung oder durch mehrstündiges Lagern bei Raumtemperatur fixiert werden. Nach dem Fixieren werden die Färbungen oder Drucke mit kaltem und heissem Wasser, gegebenenfalls unter Zusatz eines dispergierend wirkenden und die Diffusion der nicht fixierten Anteile fördernden Mittels gründlich gespült.

Die erfindungsgemässen Farbstoffe zeichnen sich durch hohe Reaktivität, gutes Fixiervermögen und ein sehr gutes Aufbauvermögen aus. Sie können daher nach dem Ausziehfärbeverfahren bei niedrigen Färbetemperaturen eingesetzt werden und erfordern beim Pad-Steam-Verfahren nur kurze Dämpfzeiten. Die Fixiergrade sind hoch und die nicht fixierten Anteile können leicht ausgewaschen werden, wobei die Differenz zwischen Ausziehgrad und Fixiergrad bemerkenswert klein, d.h. der Seifverlust sehr gering ist. Die erfindungsgemässen Farbstoffe eignen sich auch besonders zum Druck, vor allem auf Baumwolle, ebenso aber auch zum Bedrucken von stickstoffhaltigen Fasern, z.B. von Wolle oder Seide oder von Mischgeweben, die Wolle oder Seide enthalten.

Die mit den erfindungsgemässen Farbstoffen hergestellten Färbungen und Drucke besitzen eine hohe Farbstärke und eine hohe Faser-Farbstoff-Bindungsstabilität, sowohl in saurem als auch in alkalischem Bereich, weiterhin eine gute Lichtechtheit und sehr gute Nassechtheitseigenschaften, wie Wasch-, Wasser-, Seewasser-, Ueberfärbe- und Schweissechtheiten, sowie eine gute Plissierechtheit, Bügelechteit und Reibechtheit.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin wässrige Tinten, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Reaktivfarbstoff der Formel (1) enthalten, wobei für X, Y<sub>1</sub> und Y<sub>2</sub> jeweils die zuvor angegebene Bedeutung und Bevorzugung gilt.

Die in den Tinten verwendeten Farbstoffe sollten vorzugsweise salzarm sein, d.h. einen Gesamtgehalt an Salzen von weniger als 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Farbstoffe, enthalten. Farbstoffe, die, bedingt durch ihre Herstellung und/oder die

nachträgliche Zugabe von Coupagemitteln grössere Salzgehalte aufweisen, können z.B. durch Membrantrennverfahren, wie Ultrafiltration, Umkehrosmose oder Dialyse, entsalzt werden.

Die Tinten enthalten bevorzugt einen Gesamtgehalt an Farbstoffen von 1 bis 35 Gew.-%, insbesondere 1 bis 30 Gew.-% und vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte. Als untere Grenze ist hierbei eine Grenze von 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 2 Gew.-% und insbesondere 3 Gew.-%, bevorzugt.

Die Tinten können mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel enthalten, beispielsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec.-Butanol, tert.-Butanol oder Isobutanol; Amide, wie z.B. Dimethylformamid oder Dimethylacetamid; Ketone oder Ketonalkohole, wie z.B. Aceton, Diacetonalkohol; Ether wie z.B. Tetrahydrofuran oder Dioxan; Stickstoff enthaltende heterocyclische Verbindungen, wie z.B. N-Methyl-2-pyrrolidon oder 1,3-Dimethyl-2-imidazolidon, Polyalkylenglykole, wie z.B. Polyethylenglykol, oder Polypropylenglykol; C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylenglykole und Thioglykole, wie z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Triethylenglykol, Thiodiglykol, Hexylenglykol und Diethylenglykol; weitere Polyole, wie z.B. Glycerin oder 1,2,6-Hexantriol; und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylether von mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. 2-Methoxyethanol, 2-(2-Methoxyethoxy)ethanol, 2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol, 2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]ethanol oder 2-[2-(2-Ethoxyethoxy)ethoxy]ethanol; bevorzugt N-Methyl-2-pyrrolidon, Diethylenglykol, Glycerin oder insbesondere 1,2-Propylenglykol, üblicherweise in einer Menge von 2 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 30 Gew.-% und vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte.

Weiterhin können die Tinten noch Lösungsvermittler, wie z.B. ε-Caprolactam, enthalten.

Die Tinten können, u.a. zwecks Einstellung der Viskosität, Verdickungsmittel natürlicher oder synthetischer Herkunft enthalten.

Als Beispiele für Verdickungsmittel seien handelsübliche Alginatverdickungen, Stärkeether oder Johannisbrotkernmehlether, insbesondere Natriumalginat für sich allein oder im Gemisch mit modifizierter Cellulose, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Carboxymethyl-,

Hydroxyethyl-, Methylhydroxyethyl-, Hydroxypropyl- oder Hydroxypropylmethylcellulose, insbesondere mit vorzugsweise 20 bis 25 Gewichtsprozent Carboxymethylcellulose, genannt. Als synthetische Verdickungsmittel seien ferner z.B. solche auf Basis von Poly(meth)acrylsäuren oder Poly(meth)acrylamiden genannt.

Die Tinten enthalten solche Verdickungsmittel z.B. in einer Menge von 0,01 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 1 Gew.-% und vorzugsweise 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte.

Ferner können die Tinten Puffersubstanzen enthalten, wie z.B. Borax, Borat, Phosphat, Polyphosphat oder Citrat. Als Beispiele seien Borax, Natriumborat, Natriumtetraborat, Natriumdihydrogenphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat, Natriumtripolyphosphat, Natriumpentapolyphosphat sowie Natriumcitrat genannt. Sie werden insbesondere in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte, verwendet, um einen pH-Wert von z.B. 4 bis 9, insbesondere 5 bis 8,5, einzustellen.

Als weitere Zusätze können die Tinten Tenside oder Feuchthaltemittel enthalten.

Als Tenside kommen die handelsüblichen anionischen oder nichtionogenen Tenside in Betracht. Als Feuchthaltemittel kommen z.B. Harnstoff oder eine Mischung von Na-Lactat (vorteilhafterweise in Form einer 50 bis 60%-igen wässrigen Lösung) und Glycerin und/oder Propylenglykol in Mengen von vorzugsweise 0,1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 2 bis 30 Gew.-%, in den erfindungsgemässen Tinten in Betracht.

Bevorzugt sind Tinten, welche eine Viskosität von 1 bis 40 mPa·s, insbesondere 1 bis 20 mPa·s und vorzugsweise 1 bis 10 mPa·s aufweisen.

Weiterhin können die Tinten noch übliche Zusätze, wie z.B. schaumdämpfende Mittel oder insbesondere das Pilz- und/oder Bakterienwachstum hemmende Stoffe, enthalten. Diese werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte, verwendet.

Die Tinten können in üblicher Weise durch Mischen der einzelnen Bestandteile in der gewünschten Menge Wasser hergestellt werden.

Die erfindungsgemässen Tinten sind insbesondere für die Verwendung in Aufzeichnungssystemen solcher Art geeignet, bei welchen eine Tinte aus einer kleinen Öffnung in Form von Tröpfchen ausgepresst wird, welche gegen ein Substrat gerichtet werden, auf welchem ein Bild entsteht. Geeignete Substrate sind z.B. Papier, textile Fasermaterialien oder Kunststoff-Folien. Geeignete Aufzeichnungssysteme sind z.B. handelsübliche Tintenstrahldrucker für die Anwendung im Papier- oder Textildruck, oder Schreibgeräte wie Füllfederhalter oder Kugelschreiber und insbesondere Tintenstrahldrucker.

Je nach Art der Verwendung ist es gegebenenfalls erforderlich z.B. die Viskosität oder andere physikalische Eigenschaften der Tinte, insbesondere solche, die einen Einfluss auf die Affinität zum jeweiligen Substrat haben, entsprechend anzupassen.

Als Beispiele für Papier, das mit den erfindungsgemässen Tinten bedruckt werden kann seien handelsübliches Ink-Jet Papier, Photopapier, Glanzpapier, mit Kunststoff beschichtetes Papier, wie z.B. Epson Ink-Jet Paper, Epson Photo Paper, Epson Glossy Paper, Epson Glossy Film, HP Special Ink-Jet Paper, Encad Photo Gloss Paper, Ilford Photo Paper genannt. Kunststoff-Folien, die mit den erfindungsgemässen Tinten bedruckt werden können sind beispielsweise transparent oder milchig/undurchsichtig. Geeignete Kunststoff-Folien sind z.B. 3M Transparency-Film.

Als textile Fasermaterialien kommen beispielsweise stickstoffhaltige oder hydroxygruppenhaltige Fasermaterialien, wie z.B. textile Fasermaterialien aus Cellulose, Seide, Wolle oder synthetischen Polyamiden, vorzugsweise Cellulose, in Betracht.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zum Bedrucken von textilen Fasermaterialien, Papier oder Kunststoff-Folien, vorzugsweise textilen Fasermaterialien oder Papier und insbesondere textilen Fasermaterialien, nach dem Tintenstrahldruck-Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Tinte verwendet, die einen Reaktivfarbstoff der Formel (1) enthält, wobei für X, Y<sub>1</sub> und Y<sub>2</sub> jeweils die zuvor angegebene Bedeutung und Bevorzugung gilt.

Im Falle des Tintenstrahldruck-Verfahrens werden einzelne Tropfen der Tinte kontrolliert aus einer Düse auf ein Substrat gespritzt. Ueberwiegend werden hierzu die kontinuierliche Ink-Jet-Methode sowie die Drop on demand-Methode verwendet. Im Falle der kontinuierlichen Ink-Jet-Methode werden die Tropfen kontinuierlich erzeugt, wobei nicht für den Druck benötigte Tropfen in einen Auffangbehälter abgeleitet und rezykliert werden. Im Falle der Drop on demand-Methode hingegen werden Tropfen nach Wunsch erzeugt und gedruckt; d.h. es werden nur dann Tropfen erzeugt, wenn dies für den Druck erforderlich ist. Die Erzeugung der Tropfen kann z.B. mittels eines Piezo-Inkjet-Kopfes oder mittels thermischer Energie (Bubble Jet) erfolgen. Bevorzugt ist für das erfindungsgemässe Verfahren der Druck mittels eines Piezo-Inkjet-Kopfes. Bevorzugt ist für das erfindungsgemässe Verfahren ferner der Druck nach der kontinuierlichen Ink-Jet-Methode.

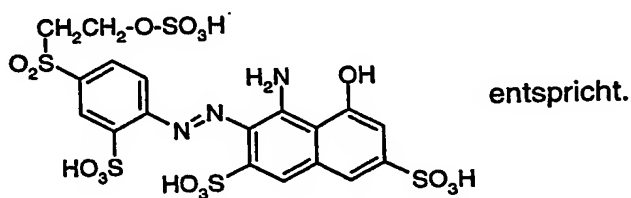
Die hergestellten Aufzeichnungen, beispielsweise Drucke, zeichnen sich insbesondere durch eine hohe Farbstärke und eine hohe Farbbrillanz sowie guten Licht- und Nassechtheitseigenschaften aus.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben, Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben beziehen sich auf Gewichtsprozent, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile stehen zu Volumenteilen im Verhältnis von Kilogramm zu Liter.

**Beispiel 1:**

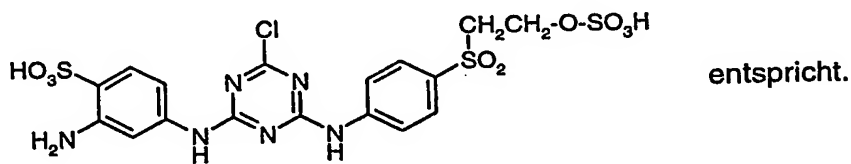
(a) 36,1 Teile 4-( $\beta$ -Sulfatoethylsulfonyl)anilin-2-sulfonsäure werden in 300 Teilen Wasser suspendiert und mit gesättigter Natriumcarbonat-Lösung neutral gelöst, auf 0°C abgekühlt, mit 7 Teilen Natriumnitrit, 50 Teilen Eis und 30 Teilen konz. Salzsäure versetzt und 2 Stunden diazotiert. Danach wird überschüssiges Nitrit mit Sulfaminsäure vernichtet.

(b) Zur Diazolösung gemäss (a) gibt man eine Lösung von 31,9 Teilen 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure (H-Säure) in 500 Teilen Wasser, die mit Salzsäure auf einen pH von 4 gestellt wurde. Der pH wird während der Kupplungsreaktion mit Natriumacetat bei 3 bis 3,5 gehalten. Man erhält den Monoazofarbstoff, der in Form der freien Säure der Formel



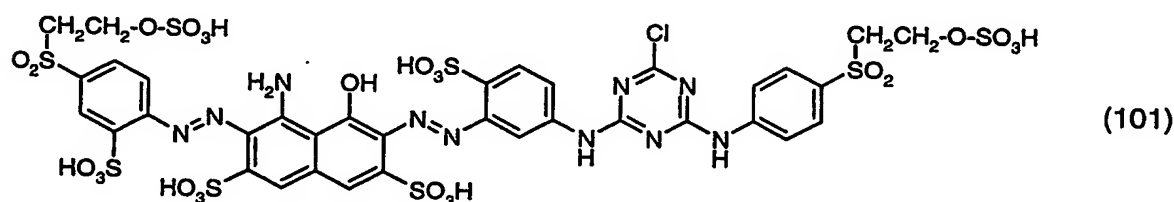
(c) Eine neutrale Lösung von 28,1 Teilen 4-( $\beta$ -Sulfatoethylsulfonyl)anilin in 100 Teilen Wasser wird zu einer Suspension gegeben, die durch Einrühren einer Lösung von 19,5 Teilen Cyanurchlorid in 80 Teilen Aceton in ein Gemisch aus 200 Teilen Wasser und 200 Teilen Eis erhalten wird. Die Kondensationsreaktion wird bei 0 bis 5°C und einem pH von 3 bis 4 eine Stunde unter Rühren weitergeführt. Der pH wird durch Zugabe von Natriumhydrogencarbonat bei diesem Wert gehalten.

(d) Die gemäss (c) erhaltene Suspension wird mit einer neutralen Lösung von 17,6 Teilen 1,3-Phenylendiamin-4-sulfonsäure in 180 Teilen Wasser versetzt und bei 25°C und einem pH von 6,5 bis 7,2 einen Tag gerührt. Man erhält eine Verbindung, die in Form der freien Säure der Formel



(e) Die Lösung gemäss (d) wird zunächst mit 250 Teilen Eis und 60 Teilen konz. Salzsäure versetzt, auf 0°C abgekühlt, und bei dieser Temperatur langsam mit 7 Teilen Natriumnitrit diazotiert.

(f) Die Diazolösung gemäss (e) wird mit Natriumhydrogencarbonat auf einen pH von 5,5 bis 6 gestellt und mit dem gemäss (b) erhaltenen Monoazofarbstoff bei einem pH von 5,8 bis 6,2 gekuppelt. Nach beendeter Reaktion wird das Reaktionsprodukt durch Zugabe von Kaliumchlorid ausgefällt, abfiltriert, mit gesättigter Kaliumchlorid-Lösung gewaschen und im Vakuum bei 40°C getrocknet. Man erhält eine Verbindung, die in Form der freien Säure der Formel



entspricht, und Baumwolle in marineblauer Nuance mit guten Allgemeinechtheiten färbt.

#### Färbevorschrift I

In 1500 Teile eines Färbebads, welches 45 g/l Natriumchlorid und 2 Teile des gemäss Beispiel 1 erhaltenen Reaktivfarbstoffs enthält, geht man bei 60°C mit 100 Teilen Baumwollgewebe ein. Nach 45 Minuten bei 60°C werden 20 g/l kalziniertes Soda zugegeben. Man färbt weitere 45 Minuten bei dieser Temperatur. Danach wird die gefärbte Ware gespült, während einer Viertelstunde mit einem nichtionogenen Waschmittel kochend geseift, nochmals gespült und getrocknet.

Alternativ zur angegebenen Vorschrift kann statt bei 60°C auch bei 80°C gefärbt werden.

#### Färbevorschrift II

Es werden 0,1 Teile des Farbstoffs gemäss Beispiel 1 in 200 Teilen Wasser gelöst und 0,5 Teile Natriumsulfat, 0,1 Teile eines Egalisierhilfsmittels (basierend auf dem Kondensationsprodukt aus einem höheren aliphatischen Amin und Ethylenoxid) sowie 0,5 Teile Natriumacetat zugegeben. Dann wird der pH mit Essigsäure (80%) auf einen Wert von

5,5 gestellt. Das Färbebad wird 10 Minuten auf 50°C erwärmt und es werden dann 10 Teile eines Wollgewebes zugegeben. Man erwärmt innerhalb von ca. 50 Minuten auf eine Temperatur von 100°C und färbt 60 Minuten bei dieser Temperatur. Danach lässt man auf 90°C abkühlen und entnimmt das Färbegut. Das Wollgewebe wird mit warmem und kaltem Wasser gewaschen, anschliessend geschleudert und getrocknet.

#### Druckvorschrift I

3 Teile der gemäss Beispiel 1 erhaltenen Farbstoffs werden unter schnellem Rühren in 100 Teile einer Stammverdünnung, enthaltend 50 Teile 5 %-ige Natriumalginatverdünnung, 27,8 Teile Wasser, 20 Teile Harnstoff, 1 Teil m-nitrobenzolsulfon-saures Natrium sowie 1,2 Teile Natriumhydrogencarbonat, eingestreut. Mit der so erhaltenen Druckpaste bedruckt man ein Baumwollgewebe, trocknet und dämpft den erhaltenen bedruckten Stoff 2 Minuten bei 102°C in gesättigtem Dampf. Das bedruckte Gewebe wird dann gespült, gegebenenfalls kochend geseift und nochmals gespült, und anschliessend getrocknet.

#### Druckvorschrift II

(a) Mercerisiertes Baumwoll-Satin wird mit einer Flotte, enthaltend 30 g/l Natriumcarbonat und 50 g/l Harnstoff, foulardiert (Flottenaufnahme 70%) und getrocknet.

(b) Auf das gemäss Schritt (a) vorbehandelte Baumwoll-Satin wird eine wässrige Tinte, enthaltend

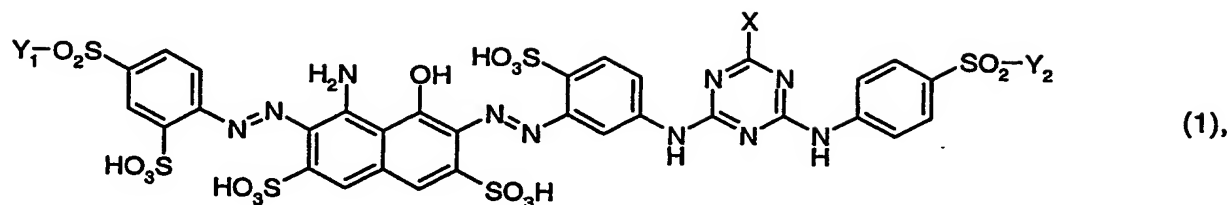
- 15 Gew.-% des Reaktivfarbstoffs der Formel (101) gemäss Beispiel 1
- 15 Gew.-% 1,2-Propylenglykol und
- 70 Gew.-% Wasser

mit einem Drop-on-Demand Inkjet-Kopf (Bubble Jet) aufgedruckt. Der Druck wird vollständig getrocknet und 8 Minuten bei 102°C im Sattdampf fixiert, kalt gespült, kochend ausgewaschen, nochmals gespült und getrocknet.



# Patentansprüche

## 1. Reaktivfarbstoffe der Formel



worin

X Halogen ist, und

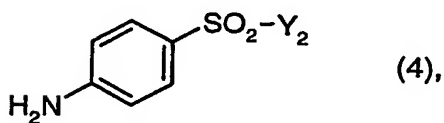
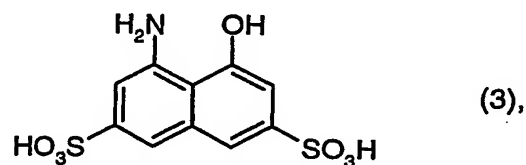
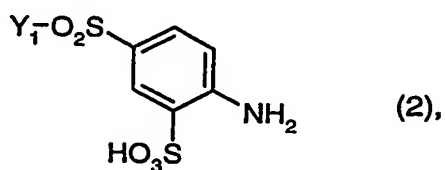
Y<sub>1</sub> und Y<sub>2</sub> unabhängig voneinander Vinyl oder einen Rest -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-U bedeuten und U eine alkalisch abspaltbare Gruppe ist.

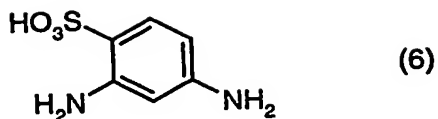
2. Reaktivfarbstoffe gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass X Chlor ist.

3. Reaktivfarbstoffe gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Y<sub>1</sub> und Y<sub>2</sub> unabhängig voneinander Vinyl oder β-Sulfatoethyl bedeuten.

4. Reaktivfarbstoffe gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass X Chlor und Y<sub>1</sub> und Y<sub>2</sub> unabhängig voneinander Vinyl oder β-Sulfatoethyl bedeuten.

5. Verfahren zur Herstellung von Reaktivfarbstoffen der Formel (1) gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man je in etwa 1 Moläquivalent einer Verbindung der Formel





in geeigneter Reihenfolge miteinander umgesetzt, wobei X, Y<sub>1</sub> und Y<sub>2</sub> jeweils die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

6. Verwendung von Reaktivfarbstoffen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4 oder die gemäss Anspruch 5 hergestellten Reaktivfarbstoffe zum Färben oder Bedrucken von hydroxylgruppenhaltigen oder stickstoffhaltigen Fasermaterialien.

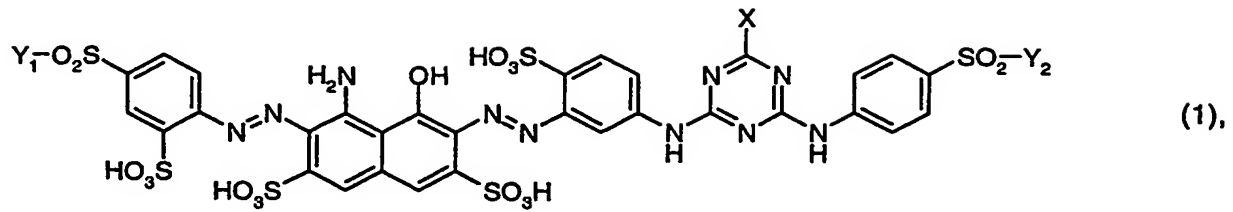
7. Verwendung gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man cellulosehaltige Fasermaterialien, insbesondere baumwollhaltige Fasermaterialien, färbt oder bedruckt.

8. Wässrige Tinten, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Reaktivfarbstoff der Formel (1) gemäss Anspruch 1 enthalten.

9. Verfahren zum Bedrucken von textilen Fasermaterialien, Papier oder Kunststoff-Folien nach dem Tintenstrahldruck-Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Tinte gemäss Anspruch 8 verwendet.

## Zusammenfassung

### Reaktivfarbstoffe der Formel



worin

X Halogen ist, und

$Y_1$  und  $Y_2$  unabhängig voneinander Vinyl oder einen Rest  $-CH_2-CH_2-U$  bedeuten und U eine alkalisch abspaltbare Gruppe ist, eignen sich zum Färben cellulose- oder amidgruppenhaltiger Fasermaterialien.

EP 004 50353

